

Ringspaltung von Azopyrazolonen zu Osazonen und deren oxydative Kupplung mit Farbentwicklern

Von Dr. W. PELZ, Dr. W. PÜSCHEL, Dr. H. SCHELLENBERGER und Dr. K. LÖFFLER

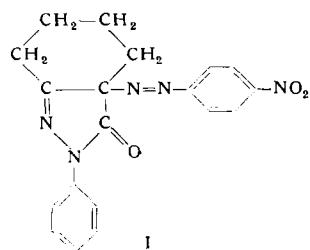
Wissenschaftliches Laboratorium der Agfa, Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. Ulrich Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

5-Pyrazolone, deren Methylengruppe durch Alkyl oder Aryl monosubstituiert ist, kuppeln mit Diazoniumsalzen zu Azokörpern. In alkalischem Medium spalten diese unter Bildung von Bishydrazonen auf. Bishydrazone reagieren mit der oxydierten kupplungsfähigen Form von Farbentwicklern z. B. des Typs N,N-Diäthyl-p-phenylen diamin unter Abspaltung eines Hydrazinrestes zu Mono-hydrazone. Der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Diese Reaktion bietet zusammen mit der bereits bekannten Oxydierbarkeit von Osazonen zu Bisazoäthylenen die Möglichkeit zur Herstellung von direkt positiven Farbstoffbildern auf photographischem Wege.

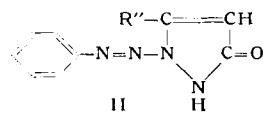
Die Kupplung von 1-Aryl-3-alkyl-pyrazolonen-(5) (im folgenden kurz Pyrazolone genannt) mit Diazoniumsalzen zu Azopyrazolon-Farbstoffen verläuft glatt und ist die Grundlage der Produktion vieler wichtiger Farbstoffe dieser Reihe. Die Zahl der bekannten Verbindungen dieser Klasse ist daher ebenso wie die der wissenschaftlichen Arbeiten und Patentanmeldungen sehr groß.

Dagegen ist über die Reaktionen von Diazoniumsalzen mit Pyrazolonen, die in 4-Stellung durch einen bei der Azokupplung nicht abspaltbaren Rest, z.B. Alkyl oder Aryl, substituiert sind, bisher nur wenig bekannt. Abgesehen von einem Sonderfall, nämlich dem Kupplungsprodukt von diaziertem p-Nitranilin mit 1-Phenyl-3,4-tetramethoxy-pyrazolon-(5), dem von Lindstead und Wang¹⁾ die Formel I



gegeben wurde, sind Kupplungsprodukte von 4-substituierten 1-Phenyl-pyrazolonen mit Diazoniumverbindungen nicht beschrieben. Diese Verbindung wurde zudem von den Autoren nicht rein erhalten und der Konstitutionsbeweis beschränkt sich auf die Umkopplung mit Dimethylanilin zu 4-Nitro-4'-dimethylamino-azobenzol sowie die thermische Zersetzung in das Ausgangspyrazolon, Stickstoff und Nitrobenzol.

In einer späteren Arbeit von Verkade und Dhont²⁾ wurde die Azokupplung von in 1-Stellung nicht substituierten 4-Alkyl-pyrazolonen mit Diazonium-Verbindungen untersucht. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß 1-H-4-Alkyl-pyrazolone in 2-Stellung zu II kuppeln.



Sie bestätigten außerdem Ergebnisse von Fichter, Enzenauer und Uellenberg³⁾ und von Stoltz⁴⁾, die besagen, daß 1-Aryl-pyrazolone, die als Enol kein freies Wasserstoffatom in 4-Stellung haben, mit Diazoniumsalzen nicht reagieren.

¹⁾ R. P. Lindstead u. A. B. Wang, J. chem. Soc. [London] 1937, 807.

²⁾ P. E. Verkade u. J. Dhont, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64, 165 [1945].

³⁾ F. Fichter, J. Enzenauer u. E. Uellenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 494 [1900].

⁴⁾ F. Stoltz, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 625 [1895].

Wir haben dieses Problem erneut aufgegriffen und das Verhalten 4-substituierter Pyrazolone gegenüber Diazoniumsalzen untersucht. Wir fanden, daß Pyrazolone, die in 4-Stellung durch Alkylreste, wie Methyl, Äthyl, Carboxymethylen, Isopropyl oder durch den Phenylrest einfach substituiert sind, in essigsaurem bis sodaalkalischem, wäßrig-methanolischem Medium in allen Fällen zu schwach gelben Verbindungen kuppeln. Sie können durch Lösen in Methanol bzw. Dioxan und Ausfällen mit Wasser bzw. Petroläther gut kristallisiert und analysenrein gewonnen werden (siehe Tabelle 1).

Während die Substitution mit Alkyl- und Arylresten in 4-Stellung sich auf die Kupplungsfähigkeit nicht auswirkt, werden die Eigenschaften der 4-Alkyl- bzw. -Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen wesentlich durch die Substituenten beeinflußt:

- Der Farbstoffcharakter verschwindet ganz, weil die Konjugation vom Benzolkern zum Pyrazolkern über die Azobrücke unterbunden ist. Wie die UV-Absorptionsspektren (Abb. 1) zeigen, ist bei 4-Alkyl- bzw. -Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen im Sichtbaren nur das der Azo-

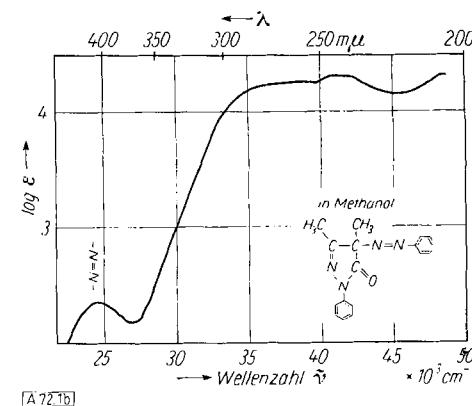
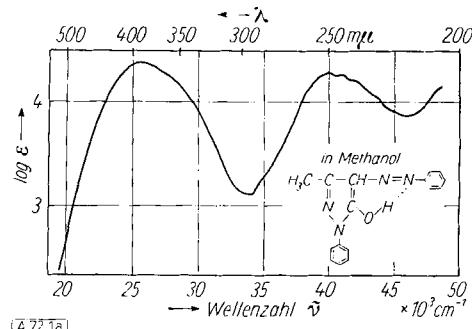


Abb. 1. UV-Spektren von 4-Alkyl- bzw. -Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen (in Methanol)

gruppierung zuzuschreibende Maximum vorhanden, das um zwei Zehnerpotenzen niedriger ist als das sichtbare Maximum der in 4-Stellung nicht methylierten Verbindungen.

- Ihre methanolischen oder ätherischen Lösungen zersetzen sich unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung in der Hitze. Beim Aufarbeiten wurde die dem Ausgangspyrazolon entsprechende Bis-4,4'-pyrazolonyl-Verbindung neben dem Ausgangspyrazolon und dem entsprechenden Kohlenwasserstoff erhalten.

Hierbei unterscheiden sich die Azo-Verbindungen der in 4-Stellung durch Alkyl substituierten Pyrazolone von den Azo-Verbindungen der 4-Arylpyrazolone in der Stabilität. Während aus Benzoldiazoniumchlorid und 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5) eine gut zu handhabende Verbindung entsteht, zersetzt sich das Reaktionsprodukt mit 1,4-Diphenyl-3-methylpyrazolon-(5) schon beim Aufarbeiten. Man muß zum p-Nitrophenyl-diazoniumchlorid übergehen, um eine einigermaßen stabile Verbindung zu erhalten. Auch diese zerstellt sich langsam, wenn man sie bei Zimmertemperatur zur Reinigung z.B. in Methanol löst. Bei der thermischen Zersetzung konnte in diesem Fall neben Nitrobenzol nur das Ausgangspyrazolon wiedergefunden werden.

- Bei der reduktiven Spaltung der Alkyl- bzw. Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen im essigsauren Medium mit Zinkstaub wird das dem eingesetzten Diazoniumsalz entsprechende Hydrazin neben dem Ausgangspyrazolon erhalten.
- Mit α -Naphthol bzw. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) kuppeln die Alkyl- bzw. Aryl-pyrazolonazo-Verbindungen leicht um. Es entsteht der Azofarbstoff aus z.B. α -Naphthol und dem zur Synthese der Pyrazolonazo-Verbindung eingesetzten Diazoniumsalz, wie es für den Fall des Dimethylanilins als Azokupplungs-Komponente sowohl von Linstead und Wang¹⁾ als auch von Verkade und Dhont²⁾ beschrieben wurde.

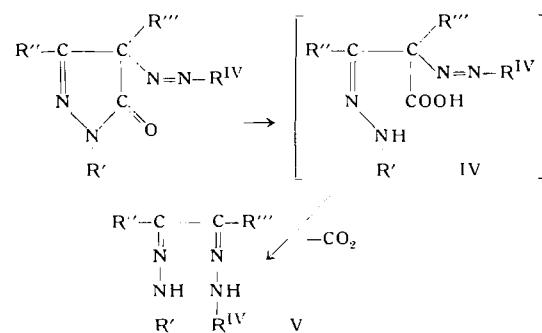
Struktur der Kupplungsprodukte

Die Synthese und das chemische Verhalten der Alkyl- bzw. Arylpyrazolonazo-Verbindungen gestatten aber noch keine endgültige Entscheidung über ihre Struktur bezüglich der Kupplung in 2- oder 4-Stellung. Die im folgenden geschilderte Reaktion stellt sie sicher.

Osazon-Spaltung

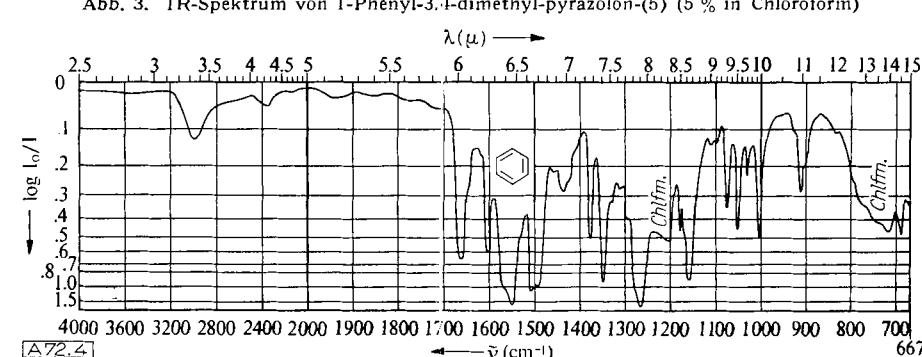
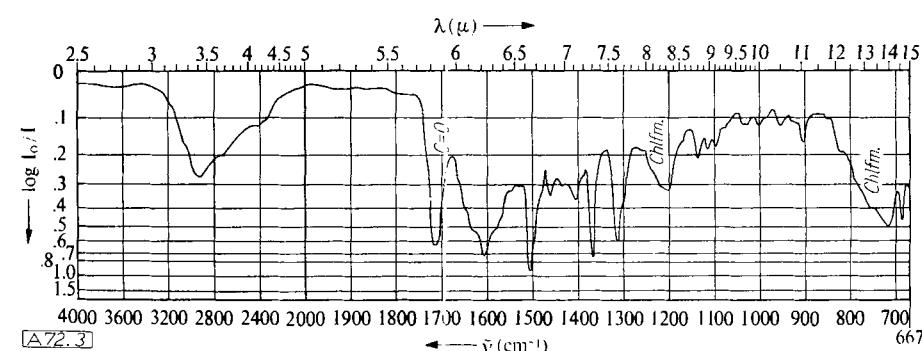
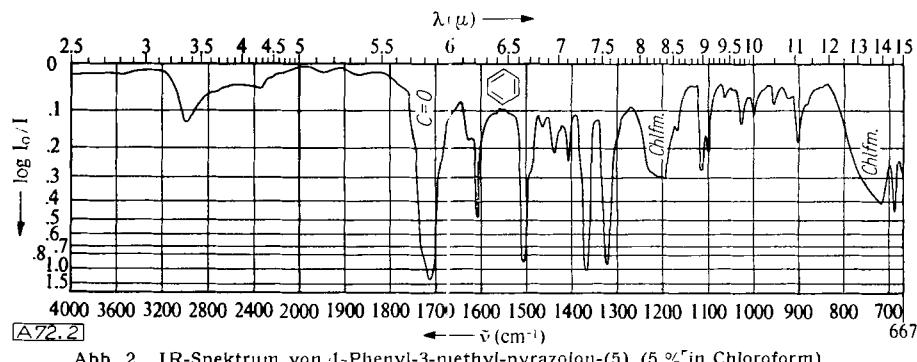
In stark alkalischer Medium spalten die Pyrazolonazo-Verbindungen in folgender Weise auf. Die nicht isolierte Zwischenstufe IV geht unter Decarboxylierung in das Osazon V über. Diese Aufspaltung wurde bei einer

großen Anzahl von Azoverbindungen durchgeführt. Einige charakteristische Vertreter sind in der Tabelle 2 aufgeführt.



Die Spaltung gelingt am leichtesten und präparativ ergiebig bei $R''' = \text{Methyl}$ oder Äthyl , bei $R''' = \text{Isopropyl}$ setzt die Spaltung erst bei $40-60^\circ\text{C}$ ein und ist begleitet von der Zersetzung in die Bis-4,4'-pyrazolonyl-Verbindung, Stickstoff und HR^{IV} .

Diese Bildungsweise der Osazone beweist unseres Erachtens, daß die 4-substituierten Pyrazolone in V-Stellung kuppeln und daß die Aufspaltung in die Osazone eine



spezielle Variante der Japp-Klingemann-Reaktion^{4a)} ist wie sie von Linstead und Wang mit Cyclopentanon-o-carbonsäureester durchgeführt wurde.

^{4b)} Zusammenfassung s. Org. Reactions 10, 159 [1959].

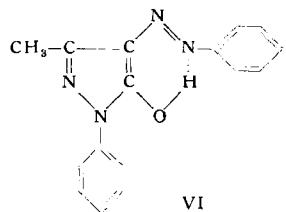
Spektren

Durch Vergleich von IR-Spektren werden die chemisch ermittelten Befunde bestätigt. Die IR-Spektren der KBr-Preßlinge von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon-(5) zeigen keine Carbonylbande, dafür aber starke, durch Wasserstoffbrücken verbreiterte und verschobene OH-Banden.

In Chloroform sind beide Spektren wiederum untereinander sehr ähnlich und zeigen im Doppelbindungsgebiet deutlich die Carbonylbande bei 1704 bzw. 1708 cm⁻¹ und die beiden Benzolbändern bei 1597 und 1498 cm⁻¹ (Abb. 2 und 3).

Beide Verbindungen liegen also in Chloroform sehr weitgehend in der Ketoform vor.

Beim 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) (Abb. 4) tritt weder in kristalliner noch in gelöster Form (Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) die Carbonylbande auf, weil das Molekül zweifach in der Enolform fixiert ist:



1. durch Konjugation von Azo- und enolischem Doppelbindung, die sich in zwei neuen Banden bei 1655 und 1550 cm⁻¹ äußert und
2. durch Fixierung des enolischen Wasserstoffs in Form einer Wasserstoffbrücke zum Azostickstoff. Die OH-Valenzschwingung ist hier wie in anderen analogen Fällen nicht von den CH-Schwingungen gesondert^{a,b)}

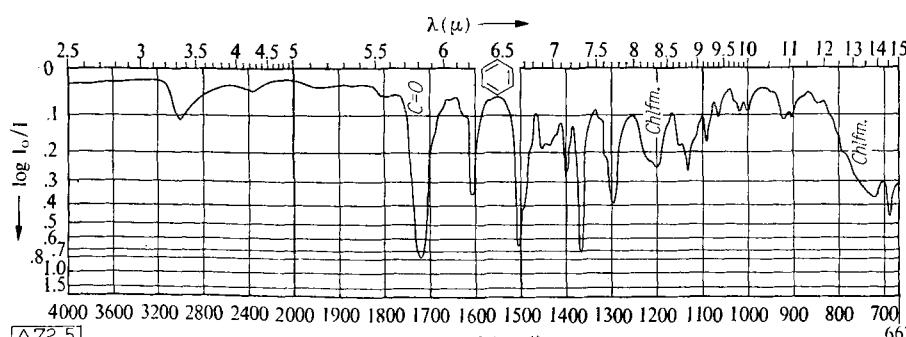


Abb. 5. IR-Spektrum von 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) (5 % in Chloroform)

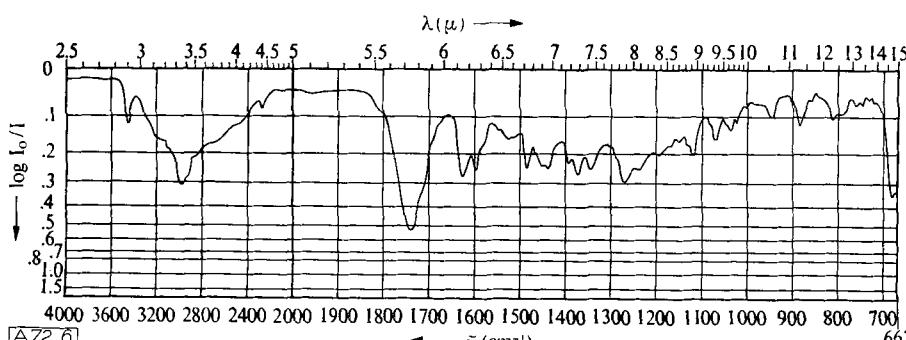
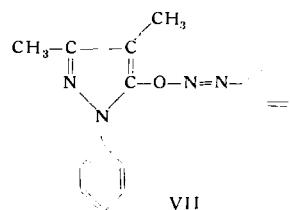


Abb. 6. IR-Spektrum von 3,4-Dimethyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5)

Die IR-Spektren des gelösten und kristallisierten 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolons-(5) unterscheiden sich nicht. Beim Vergleich des Spektrums (Abb. 5) dieser Verbindung mit dem des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolons-(5) (Abb. 2) in Chloroform stellt sich heraus, daß bis

^{a,b)} Privatmitteilung von Prof. Pestemer.

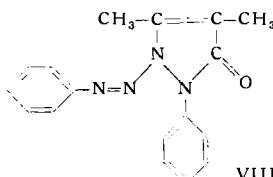
auf eine kleine Verschiebung der Carbonylbande zu höheren Frequenzen bei 1720 cm⁻¹ (entsprechend einer Verfestigung dieser Bindung) die Banden im Doppelbindungsgebiet gleich sind und auch das übrige Spektrum sehr ähnlich ist. Die Benzolazogruppe kommt im IR-Spektrum nur wenig zum Ausdruck. Das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) muß also in der Ketoform vorliegen. Damit scheidet der an sich unwahrscheinliche Fall der Kupplung in 5-Stellung zur O-Azoverbindung (VII), wie sie in einigen



VII

speziellen Fällen, z.B. von Dimroth, Leichtlin und Friedemann⁵⁾ gefunden wurde, aus.

Eine Kupplung in 2-Stellung zur Verbindung VIII,



VIII

die dann im alkalischen Bereich vor der Spaltung umgelagert wird, scheidet wegen der Erhöhung der Carbonylfrequenz ebenfalls aus, denn in der Verbindung VIII müßte die CO-Frequenz wegen der Konjugation mit der 3,4-Doppelbindung im Bereich der Carbonylbande des Antipyrins, die bei 1655 cm⁻¹ liegt, auftreten. Das Spektrum der Verbindung II (Abb. 6) zeigt eine deutliche NH-Valenzschwingung bei 3400 cm⁻¹ und eine NH-Deformationsschwingung bei 1533 cm⁻¹, wie sie sekundären Amiden zukommt. Damit scheidet die Kupplung in 1-Stellung aus. Die Carbonylfrequenz ist, verglichen mit der 1-phenylierten Verbindung, nochmals im Sinne einer Verfestigung auf 1740 cm⁻¹ erhöht. Die Carbonylbande in II müßte aber wegen der Konjugation mit der 3,4-Doppelbindung bei 1624 cm⁻¹ liegen. Damit ist auch für diese Verbindung die 4-Stellung als Kupplungsstelle sichergestellt.

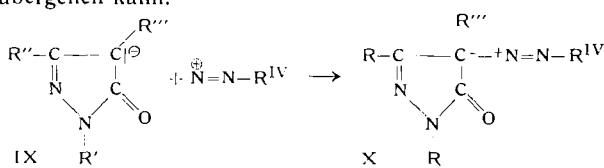
Reaktionsverlauf

Die Kupplungsreaktion läßt sich wie folgt formulieren: Zunächst bildet sich eine Ionenbeziehung (IX) zwischen Diazoniumkation und dem Anion des 4-substituierten Pyrazolons, entsprechend der Kupplung von CH-

aciden Methylengruppen mit Diazoniumverbindungen. Diese wird z.B. beim Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazolon-(5), durch die Konjugation der beiden über die Azogruppe verbundenen aromatischen Systeme stabilisiert, wobei noch die

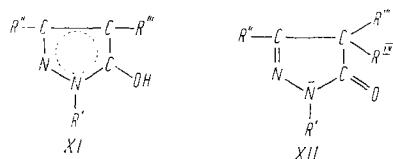
⁵⁾ O. Dimroth, H. Leichtlin u. O. Friedemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1534 [1917].

in Formel VI gezeigte Verfestigung durch die Wasserstoffbrücke hinzukommt. Im Kupplungsprodukt X bestehen diese Stabilisierungsmöglichkeiten nicht, so daß die Ionenbeziehung nur in eine stark polarisierte —C—N -Bindung übergehen kann.

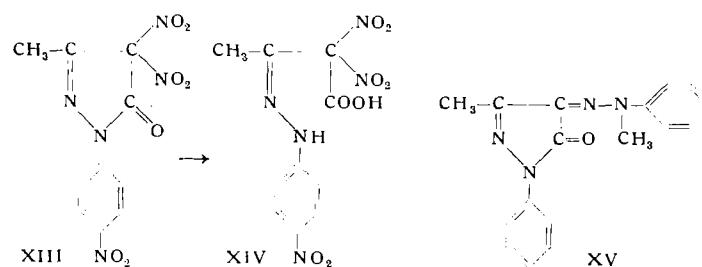


Damit ist auch die Bereitschaft zur Umkupplung und die reduktive Spaltung leicht verständlich. Die Spaltung in die Osazone schließlich ist eine rein basenkatalysierte Hydrolyse der Carbonylhydrazid-Bindung zwischen dem α -N und dem C-Atom 5.

Diese Spaltung ist kein Sonderfall der hier beschriebenen Pyrazolonazo-Verbindungen, sondern tritt immer dann auf, wenn das Elektronenpaar am α -Stickstoff nicht zur



Aromatisierung des Pyrazolonringes verbraucht wird, wie in XI, sondern zur Ausbildung der Carbonamidbindung zur Verfügung steht, wie in XII.



So konnten Wislicenus und Göz⁶⁾ zeigen, daß das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dion-(4.5) mit Natronlauge leicht aufgespalten wird. Das Monohydrazon dieses Dions spaltet nicht auf, weil es in Wirklichkeit das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazolon ist, welches aus den oben beschriebenen Gründen nicht spaltet.

Ebenso konnten Isaki, Sugiura, Yasunaga und Nakasima⁷⁾ das 1-(p-Nitrophenyl)-3-methyl-4,4-dinitro-pyrazolon-(5) unter Hydrazonbildung leicht öffnen (XIII, XIV). Von Carpino⁸⁾ wurde in Übereinstimmung damit gezeigt, daß in 4-Stellung halogenierte Pyrazolone, die keinen Wasserstoff in 4-Stellung haben, leicht mit verdünnter Natronlauge unter Ringaufspaltung in α -Acetylen- bzw.-Olefincarbonsäuren übergehen. Durch Methylierung des α -Stickstoffs im Hydrazinrest (XV) wird die Aromatisierung unmöglich und damit der Heteroring mit Leichtigkeit aufgespalten, wie Auwers und Brennicke⁹⁾ zeigen konnten.

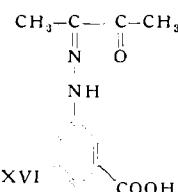
⁶⁾ W. Wislicenus u. H. Göz, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3491 [1911].
⁷⁾ T. Isaki, T. Sugiura, S. Yasunaga u. M. Nakasima, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1421 [1941].

⁸⁾ L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 80, 599, 601 [1958].
⁹⁾ K. Auwers u. A. Brennicke, Liebigs Ann. Chem. 378, 218 [1911].

Oxydative Kupplung der Osazone mit Farbentwicklern

Diese Ringspaltung der Azoverbindungen öffnet also einen Weg, um zu Osazonen mit verschiedenen Hydrazinresten zu kommen. Besondere Bedeutung kommt diesem Verfahren zur Herstellung von Osazonen zu, die sonst nicht oder nur schwer zugänglich sind¹⁰⁾. Wir haben diesen Weg beschritten, um eine Reihe von Osazonen zu synthetisieren, die in der Farbenphotographie von Interesse sind.

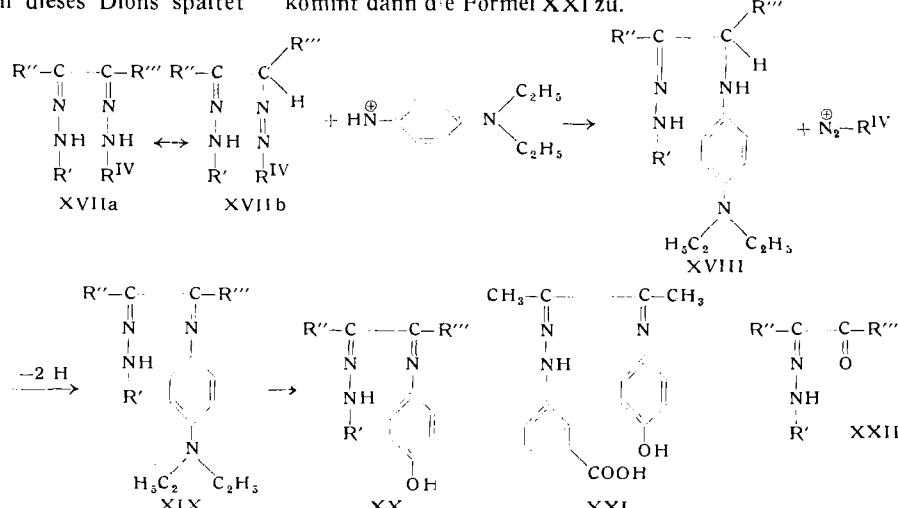
Bei unseren Arbeiten stellte es sich nämlich heraus, daß Osazone bei der oxydativen Kupplung mit Farbentwicklern, z. B. mit N,N-Diäthyl-p-phenylenediamin, unter Abspaltung eines Hydrazinrestes zu dem praktisch farblosen Monohydrazon reagieren. Ließ man Diacetyl-m-carboxyphenylosazon mit Silberchlorid als Oxydationsmittel reagieren, so konnte bei schnellem Aufarbeiten des Reaktionsansatzes eine sehr instabile, gelbrote Verbindung isoliert werden, deren Analyse die Summenformel $C_{17}H_{17}N_3O_3$ ergab. Beim Stehen zersetzte sich diese Verbindung bald zu einem dunklen Harz. In schwach saurem Medium, z. B. beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure, konnte daraus das Monohydrazon XVI isoliert werden.



Wurde der Reaktionsansatz nach der oxydativen Kupplung und dem Abtrennen des Silberschlamm unmittelbar angesäuert, so isolierte man das gleiche Hydrazon.

Für die oxydative Kupplung der Osazone mit Farbentwicklern schlagen wir folgenden Reaktionsweg vor:

Das Osazon reagiert in seiner Halbazoform (XVII b) wie eine CH-acide Verbindung, die durch die benachbarte —C=N -Bindung sowie durch die —N=N -Gruppe aktiviert ist, in erster Stufe zur Verbindung XVIII, die unter Oxidation in das Azomethin XIX und durch Desaminierung (vgl. Tong¹¹⁾) in XX übergeht. Der Verbindung $C_{17}H_{17}N_3O_3$ kommt dann die Formel XXI zu.



Im schwach sauren Medium tritt Hydrolyse zu dem praktisch farblosen Monohydrazon XXII ein, wie für den Fall von XXI mit der Isolierung von XVI bewiesen wurde.

Diese Reaktion ist eine Parallele zur oxydativen Kupplung CH-acider Verbindungen, die an der Kupplungsstelle

¹⁰⁾ DBP-Anm. (A 32235) 11, 6. 1959, Agfa Leverkusen, Erf.: H. Schellenberger, W. Petz, O. Wahl u. W. Püschel.

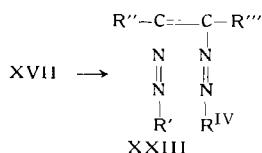
¹¹⁾ L. K. J. Tong, J. physic. Chem. 58, 1090 [1954].

durch einen Azorest substituiert sind, z.B. dem 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-pyrazolon-(5) mit Farbentwickler. Sie führt, wie Vittum, Sawdey, Herdle und Scholl¹²⁾ zeigen konnten, unter Abspaltung des Azorestes zum Azomethinfarbstoff.

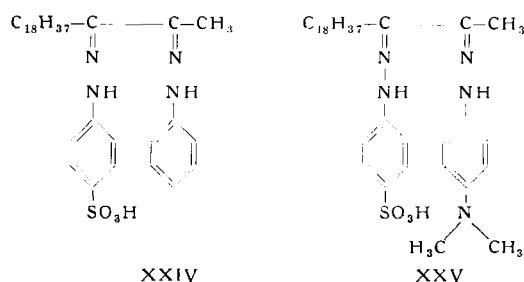
Praktische Bedeutung

Die Reaktionsfolge der oxydativen Kupplung von Farbentwicklern mit Osazonen auf die farbenphotographische Praxis angewandt bedeutet: setzt man Osazonen einer lichtempfindlichen Halogensilber-Emulsionsschicht zu, so werden sie beim Entwickeln dieser Schicht mit Farbentwickler an den Stellen zum Monohydrazon zerstört, wo durch das latente Bild der Farbentwickler oxydiert wird. Das Osazon wird also „bildmäßig“ zerstört und man erhält eine direktpositive, aus dem Osazon bestehende Abbildung, ohne auf einen Kopierprozeß oder eine Umkehrentwicklung angewiesen zu sein.

Osazonen sind aber im allgemeinen keine Farbstoffe im Sinne der Farbstoffchemie, da ihre molare Extinktion um Zehnerpotenzen geringer ist als etwa die von Azofarbstoffen. Die mit Osazonen erhältliche Abbildung ist daher praktisch farblos. Durch einige Oxydationsmittel können Osazonen aber in die intensiv gefärbten Bis-Azoäthylen-Verbindungen übergeführt werden, was seit langem bekannt ist¹³⁾.



Glücklicherweise ist das in der Farbenphotographie zum Bleichen des bei der Farbentwicklung gebildeten Silbers verwendete Kaliumferricyanid ein besonders geeignetes Oxydationsmittel. In diesem Bleichbad wird das Osazonbild in ein intensiv gefärbtes, positives Farbstoffbild übergeführt, wenn die Osazonen diffusionsfest in die photographische Schicht eingelagert wurden. Beim Einsatz von Osazonen des



Typs XXIV erhält man gelbe bis orange Farbstoffbilder, die durch Verwendung substituierter oder vinyloger bzw. phenyloger Osazonen tiefer farbig werden. Z.B. erhält man aus Osazonen des Typs XXV purpurfarbene Bilder.

Ein besonderes Interesse hat die Erzeugung positiver Farbstoffbilder bei der chromogenen Entwicklung zur Farbverbesserung mit sogenannten Farbmasken¹⁴⁾. Eine Farbmaske ist ein einem Farbnegativ zusätzlich zugeordnetes positives Farbbild, das die Aufgabe hat, die unerwünschten Nebenabsorptionen der Bildfarbstoffe zu kompensieren. Zum Verständnis der Wirksamkeit der Farbmaske sei folgendes eingeflochten:

¹²⁾ P. W. Vittum, G. W. Sawdey, R. A. Herdle u. M. K. Scholl, J. Amer. chem. Soc. 72, 1533 [1950].

¹³⁾ H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2755 [1888].

¹⁴⁾ W. T. Hanson jr u. P. W. Vittum, Photogr. Soc. Amer. J. 13, 94 [1947]; O. Wahl, Angew. Chem. 64, 259 [1952]; E. Hellmig, Photogr. Korresp. 97, 51 [1955].

Bei der Herstellung farbenphotographischer Bilder werden in drei übereinander liegenden Schichten drei Farbstoffbilder in den subtraktiven Grundfarben Gelb, Purpur und Blaugrün erzeugt. Diese Farbstoffbilder sollen jeweils nur ein Drittel des sichtbaren Spektrums absorbieren. Ideale Farbstoffe sollten also die in Abb. 7 gestrichelten Absorptionskurven haben. In Wirklichkeit absorbieren die bei der chromogenen Entwicklung erhältlichen Farbstoffe sehr viel ungünstiger (Abb. 7, ausgezogene Kurven). Die drei

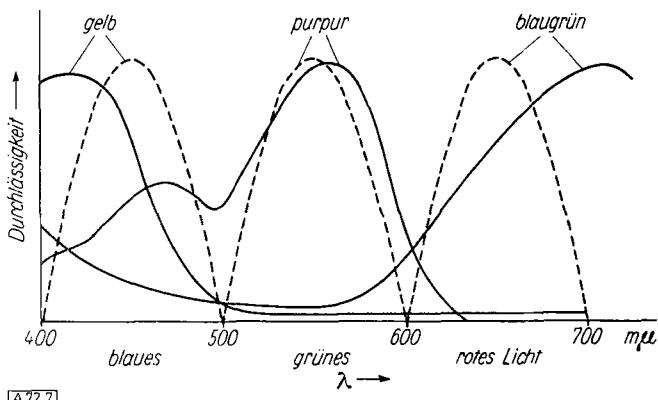


Abb. 7. Ideale (---) und tatsächliche (—) Absorptionskurven von Farbstoffen für die Farbphotographie

Farbschichten haben im Negativmaterial die Funktion, als Steuerorgane des weißen Kopierlichtes zu dienen. Dem Gelbbild des Negatives kommt die Aufgabe zu, den blauen Teil des Kopierlichtes je nach Farbdichte mehr oder weniger stark zu absorbieren und damit zu steuern, dem Purpurbild ist diese Aufgabe für den grünen Teil, dem blaugrünen Bild für den roten Teil des Kopierlichtes übertragen.

Der tatsächlich gebildete Purpurbild absorbiert aber nicht nur grünes, sondern auch blaues Licht. Infolge dieser FehlabSORption steuert das aus ihm bestehende Farbstoffbild nicht nur das grüne Kopierlicht, wie es seine Aufgabe wäre, sondern auch z.T. das blaue Licht und führt damit eine Funktion aus, die dem Gelbbild zusteht. Anders ausgedrückt, das Bild aus dem Purpurbild besteht optisch aus zwei Teilen: dem erwünschten Purpurbild und einem unerwünschten Gelbbild. Die Folge ist eine Farbverfälschung in der Kopie. Das unerwünschte Gelbbild läßt sich auf einfache



Abb. 8. Schematische Darstellung der Wirkung einer Farbmaske (nach E. Hellmig¹⁴⁾)

Weise löschen, wenn ein gleiches gelbfarbigen Bild, aber mit gegenüberliegendem Intensitätsverlauf konturengerecht addiert wird, wie es in Abb. 8 schematisch dargestellt ist.

Wenn wir also den drei negativen Farbbildern ein vierter positives gelbes Farbbild, wie es mit Osazonen erhältlich ist, entsprechend der Dichte der FehlabSORptionen zuordnen, so können wir damit das unerwünschte Gelbbild in eine Fläche konstanter Dichte verwandeln. Diese kann mit einem Blaufilter beim Kopierprozeß herausgefiltert werden. Dieselbe Überlegung kann für die FehlabSORption des Blaugrünfarbstoffes angestellt werden.

Daraus geht hervor, daß es mit Hilfe eines einzigen aus einem Osazon gebildeten, positiven Gelbfarbstoffs bildes gelingt, ein Negativmaterial aufzubauen, welches sich so verhält, als ob es ein Purpur- und ein Blaugrünfarbstoffbild enthielte, die beide blaues Licht nicht absorbieren. Mit Osazonen des Typs XXV, die purpurfarbene Bilder ergeben, kann in analoger Weise die schädliche Grünabsorption des Blaugrünfarbstoffes kompensiert werden.

Es leuchtet ein, daß so eine exakte Steuerung des Kopierlichtes erreicht wird, die sich in einer augenfälligen Verbesserung der Farbwiedergabe der Kopie ausdrückt. Dieses neue Prinzip, Leukoverbindungen einzusetzen, die durch oxydierten Farbentwickler zerstört und im Laufe der Farb-

entwicklung ohne zusätzliche Bäder in das Farbstoffbild übergeführt werden, gestattet die Herstellung eines farbverbesserten Negativmaterials, ohne gegenüber dem nicht korrigierten eine Einbuße an Lichtempfindlichkeit in Kauf nehmen zu müssen^{15).}

Experimenteller Teil

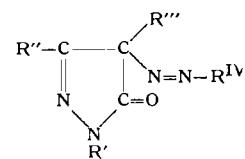
Herstellung 4-substituierter Pyrazolone

Die 4-substituierten Pyrazolone wurden größtenteils nach Vorschriften der Literatur¹⁶⁾ aus Phenylhydrazin und den entsprechenden α -substituierten Acylessigestern hergestellt. Für das 1,3-Diphenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) konnte dabei der angegebene¹⁷⁾ Fp 195 °C nicht erreicht werden, obwohl unsere Präparate analysenrein waren. Wir fanden Fp 122 °C. Als wertvolle Ergänzung dieser Methode erwies sich die hydrierende Kondensation der in 4-Stellung nicht substituierten Pyrazolone mit Aldehyden bzw. Ketonen in Gegenwart von Raney-Nickel bei 80–120 °C und 10–50 atm Wasserstoff^{18).}

Herstellung der Azoverbindungen

Methode A:

0,1 Mol Anin wird in 30 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser gelöst und bei 0 °C mit 0,1 Mol Na-Nitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Nach Zerstören der überschüssigen salpetrigen Säure mit einer 20-proz. Lösung von Amidosulfinsäure wird die Diazonium-



R'	R''	R'''	R ^{IV}	Methode	Ausb.	Fp [°C]
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	A	58 %	80
	CH ₃	CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄		88 %	78–79
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	A	—	86
	CH ₃	CH ₃	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄		—	70
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅		87 %	59–60
C ₆ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	A	50 %	75–76
	CH ₃	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅		86 %	78
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Zers. b. Aufarb.	roh	68–70
	CH ₃	C ₆ H ₅	p-NO ₂ -C ₆ H ₄			
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄	B	81 %	97–99
	C ₆ H ₅	CH ₃	m-Cl-C ₆ H ₄		70	70
	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅		81 %	96
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B	75–82	102–103
	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅		93 %	
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2)	roh	90 %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A	73 %	75–76
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	A	88 %	91

Tabelle 1. Azoverbindungen

¹⁵⁾ DAS 1083125 (11. 12. 1958/9. 6. 1960) Agfa Leverkusen, Erf.: W. Püschel, O. Wahl, W. Pelz, H. Schellenberger u. K. Löffler.

¹⁶⁾ L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. 238, 162 [1887]; L. Knorr u. A. Blank, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2052 [1884]; W. Wislicenus, H. Eichert u. M. Marquardt, Liebigs Ann. Chem. 436, 93 [1924]; W. Dieckmann, Liebigs Ann. Chem. 317, 27 [1901]; W. Beckh, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3164 [1898].

¹⁷⁾ H. Rupe u. B. Pieper, Helv. chim. Acta 12, 645 [1929].

¹⁸⁾ DRP. 565799 (8. 9. 1931/24. 11. 1932) F. Hoffmann-La Roche und Co.; Frdl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 79, 1184 [1932].

salzlösung innerhalb 15 min in eine auf 5 °C gekühlte Lösung von 0,1 Mol Pyrazolon in 500 ccm Methanol und 35 g Na-Aacetat getropft, 15 min ohne weitere Kühlung gerührt und die Ausfällung durch Zusatz von Wasser vervollständigt, abgesaugt, auf der Nutsche salzfrei gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Reinigung wurde in Methanol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen kristallisiert die Azoverbindung aus. Oder man löste in Dioxan, versetzte mit dem gleichen Volumen Petroläther (Kp 40–80 °C), filtrierte vom Ungleichen und füllte durch tropfenweise Zugabe von weiteren 8 Volumeneinteilen Petroläther in die Kälte.

Methode B:

Die nach Methode A hergestellte Diazoniumsalzlösung wird bei 0 °C innerhalb 15 min in eine Lösung von 0,1 Mol Pyrazolon in 300 ccm Methanol und 360 ccm 3,3-proz. Sodalösung getropft und wie beschrieben aufgearbeitet.

Herstellung der Osazone

Methode A:

3 g Azopyrazolon wurden in 20 ccm Dimethylformamid gelöst, auf -5 °C gekühlt und unter Stickstoff 5,0 ccm 50-proz. KOH unter Röhren zugetropft. Man entfernte die Kühlung und ließ die Temperatur auf 25 °C ansteigen. Nach 1 h wurde mit 25 ccm Wasser versetzt und die Ausfällung durch Abkühlen auf 0 °C vermehrt. Das Produkt wurde in Isopropanol gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und zur Kristallisation ins Eisbad gestellt.

Methode B:

0,05 Mol Azopyrazolon wurden in 25 ccm 10-proz. alkoholischer Natronlauge gelöst und 1 h auf 50 °C erwärmt, abgekühlt im Eisbad, abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert.

R'	R''	R'''	R ^{IV}	Methode	Ausb.	Fp [°C]
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	A	68 %	249
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄	A	73 %	212
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄	A	58 %	140–141
C ₆ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	B	50 %	116–117
C ₆ H ₅			C ₆ H ₅	A	43 %	150–152

Tabelle 2. Osazone vom Typ

R'	R''	R'''	R ^{IV}
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄
C ₆ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
			C ₆ H ₅

4,4'-Bis-pyrazolonyl-Verbindungen aus Azopyrazolonen

3 g Azopyrazolon wurden in 30 ccm Methanol auf 50 °C bis zum Ende der Gasentwicklung erwärmt, kurz aufgekocht, im Eisbad gekühlt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Zur Reinigung wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Herstellung des Bis-pyrazolons aus dem Pyrazolon und salpetriger Säure nach Knorr¹⁶⁾:

0,02 Mol des 4-substituierten Pyrazolons werden in 100 ccm Methanol und 100 ccm 2 n Schwefelsäure gelöst und bei 0 °C mit 0,02 Mol Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt, 1 h gerührt, der Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

R'	R''	R'''	R ^{IV}
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	161–163
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	203–204
C ₆ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	116–117

Tabelle 3. 4,4'-Bis-pyrazolonyl-Verbindungen

Reduktive Spaltung des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-pyrazolons-(5)

In eine Lösung von 4 g 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-azobenzol-5-pyrazolon in 40 ccm kaltem Eisessig trug man innerhalb 5 min bei Zimmertemperatur 6 g Zinkstaub ein. Nach weiteren 5 min versetzte man mit 200 ccm Eiswasser und 200 ccm 2 n Salzsäure und saugte von dem schmierigen Rückstand ab. Die Mutterlauge wurde mit 2 g 4-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm Methanol versetzt

und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen aus 80-proz. Methanol umkristallisiert. Ausbeute roh: 2,2 g = 71 %, Fp 154 °C.

Ein aus 4-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin hergestelltes Vergleichspräparat schmilzt bei 157 °C und ergibt mit dem oben genannten Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

Reduktive Spaltung von 1,3-Diphenyl-4-methyl-4-azo-(4'-chlorbenzol)-pyrazolon-(5).

4 g dieser Verbindung wurden in 40 ccm Eisessig suspendiert und im Verlauf von 5 min mit 5 g Zinkstaub versetzt. Man rührte 5 min und saugte den Zinkstaub ab. In die Saugflasche legte man 200 ccm Eiswasser und 20 ccm 2 n Salzsäure vor. Der Rückstand wurde einmal mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen. Beim Einlaufen in die verdünnte Säure fiel ein flockiger Niederschlag aus, den man absaugte, gut mit Wasser aufwusch und im Vakuum erst bei Zimmertemperatur und dann bei 70 °C trocknete. Ausbeute roh: 1,9 g = 75 %, umkristallisiert aus Ligroin Fp 120 °C.

Das Produkt ist identisch mit 1,3-Diphenyl-3-methylpyrazolon-(5), das bei 122 °C schmilzt und bei der Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Die Mutterlauge versetzte man mit 100 ccm Wasser, ließ über Nacht stehen, filtrierte von einem geringfügigen schmierigen Niederschlag ab und versetzte mit 1,8 g 4-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm Methanol. Nach einigem Stehen schied sich das Nitrophenylhydrazin des 4-Chlorphenylhydrazins ab. Ausbeute roh: 2,1 g = 79 %, umkristallisiert aus 75-proz. Methanol, Fp 159 °C.

Ein aus 4-Nitrobenzaldehyd und 4-Chlorphenylhydrazin hergestelltes Vergleichspräparat schmilzt bei 160 °C und ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Oxydative Kupplung mit p-Diäthylaminoanilin*)

Eine Lösung von 3,4 g AgNO₃ in 50 ccm Wasser wurde unter Röhren bei Raumtemperatur zu der Lösung von 0,3 g Gelatine und 1,2 g NaCl in 50 ccm Wasser gegossen, dann die Lösung von 4,5 g Na₂CO₃ und 3,5 g des Oszazons aus Diacetyl und m-Carboxyphenylhydrazin zugegeben und in diese Suspension 2,6 g p-Diäthylaminoanilinsulfat in 100 ccm Wasser getropft, 0,5 h gerührt, vom Silber abgesaugt und das Filtrat mit 20-proz. HCl vorsichtig kongosauer gemacht, der gebildete Niederschlag abgesaugt und dreimal aus Methanol umkristallisiert. Fp 222 °C = Mischschmelzpunkt mit Diacetyl-mono-m-carboxy-phenylhydrazon (XVI).

In einem anderen Versuch wurde das Filtrat mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und mit Essigester extrahiert. Beim Eingehen des Extraktes im Vakuum wurde eine rotbraune Substanz erhalten, die beim Stehen in kurzer Zeit in ein schwarzes Harz überging und beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure wieder das Monohydrazon bildete.

Dr. O. Wahl möchten wir für das rege Interesse und für die wertvolle Unterstützung, die er dieser Arbeit entgegengebracht hat, unseren besten Dank aussprechen. Prof. Dr. M. Pestemer danken wir für die Aufnahme und Deutung der Spektren.

Eingegangen am 28. Juli 1950 [A 72]

*) Experimentell bearbeitet von Dr. H. Grabhöfer.

2.3-Disubstituierte Chinoxaline, eine Gruppe neuer Pflanzenschutzmittel

Von Dr. K. SASSE, Dr. habil. R. WEGLER, Prof. Dr. G. UNTERSTENHÖFER und Dr. F. GREWE

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium und Biologisches Institut der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der 2,3-disubstituierten Chinoxaline wurde eine völlig neuartige, biologisch hochaktive Wirkstoffgruppe entdeckt. Unter etwa 320 bisher synthetisierten und biologisch geprüften Verbindungen dieser Art zeichnen sich insbesonders die Kohlensäurederivate des 2,3-Dimercapto-chinoxalins durch eine hohe Wirksamkeit gegenüber Spinnmilben und Mehltäupilzen aus. Für den Einsatz in der Praxis wurden das Chinoxalin-2,3-trithiocarbonat (Eradex) und das 6-Methyl-2,3-dithiolcarbonat als besonders aussichtsreich befunden. Eradex wirkt in gleicher Weise gegen normal sensible und resistente Spinnmilben; es ist gut pflanzenverträglich und für Warmblüter und Nutzinsekten völlig ungiftig, so daß mit seiner Hilfe das an Bedeutung ständig zunehmende Problem der Spinnmilbenresistenz erfolgreich angegangen werden kann.

Einleitung

Die zunehmende Intensivierung der Landwirtschaft fordert eine ständige Verbesserung der Mittel zur Bekämpfung pflanzenschädigender Kleinlebewesen. Durch die einseitige Bewirtschaftung der Kulturländer breiten sich spezielle Schädlinge in vermehrter Menge aus, zu deren Beseitigung die bisher angewandten Bekämpfungsmethoden entweder infolge zu geringer Wirkungshöhe oder wegen Resistenzbildung nicht ausreichen. Die Pflanzenschutzforschung ist daher bestrebt, aus wirkungsmäßig bekannten chemischen Stoffklassen besser oder selektiver wirkende Vertreter aufzufinden oder neue Stoffgruppen zu entdecken, die sich bezüglich ihres Angriffspunktes im physiologischen Geschehen von Tier und Pflanze von bekannten Pflanzenschutzmitteln unterscheiden.

Ein akutes Problem stellt die Bekämpfung der in verschiedenen Arten auftretenden Spinnmilben dar. Diese besaßen bis vor wenigen Jahren, gemessen an dem durch sie verursachten Schaden, für den Pflanzenschutz nur eine untergeordnete Bedeutung, zumal sie bei der Anwendung von Insekticiden, insbesondere solchen aus der Reihe der Phosphorsäureester, gemeinsam mit den Schadinsek-

ten ausreichend unter Kontrolle gehalten werden konnten. Infolge der in letzter Zeit ständig zunehmenden Resistenz gegenüber den bisher verwendeten Präparaten gehören sie jedoch heute in den großen Obstbaugebieten zu den am meisten zu beachtenden Schädlingen. Eine ähnliche Entwicklung zeichnet sich in den ebenfalls durch Spinnmilben gefährdeten Wein-, Hopfen-, Baumwoll-, Citrus- und Zierpflanzenkulturen ab.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Spinnmilben nicht nur gegen Phosphorsäureester, sondern auch gegen chemisch völlig anders gebaute, spezifisch wirkende Acaricide in wenigen Jahren resistente Formen hervorbrachten. Diese Entwicklung wird offensichtlich durch die dichte Generationenfolge und die dadurch erfolgende schnelle Auslese stabiler Individuen besonders begünstigt. Die Pflanzenschutzmittelforschung steht hier also möglicherweise vor einer ständig neuen Aufgabe, nämlich laufend neue, wirksame Präparate mit andersartigem Wirkungsmechanismus aufzufinden zu müssen.

Als phosphor-freie Acaricide sind bisher vor allem Verbindungen bekannt geworden, die a) eine gewisse Verwandtschaft zum DDT besitzen, b) solehe, die zwei aromatische, meist halogen-substituierte Ringe über eine schwefel-haltige Brücke miteinander verbunden enthalten, c) Nitrophenol-Abkömmlinge und d) Arylhydrazin-Derivate. Gemeinsame chemische Merkmale oder besonders ausgeprägte reaktive Molekülteile, die gewisse Rückschlüsse auf den Wirkungsmechanismus zuließen, besitzen diese